



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01B 33/193	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/54090 (43) Date de publication internationale: 3 décembre 1998 (03.12.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00975 (22) Date de dépôt international: 15 mai 1998 (15.05.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/06369 26 mai 1997 (26.05.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHEVALLIER, Yvon- nick [FR/FR]; 36, rue des Trois Amants, F-69270 Fontaines Saint-Martin (FR). COCHET, Philippe [FR/FR]; 37, rue Louis Bouquet, F-69009 Lyon (FR). FOURRE, Patrick [FR/FR]; 271, rue du Bourdonnais, F-69009 Lyon (FR). (74) Mandataire: DELENNE, Marc; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si des modifications sont</i> <i>reçues.</i>
(54) Title: PRECIPITATED SILICA USED AS REINFORCING FILLER FOR ELASTOMERS (54) Titre: SILICE PRECIPITÉE UTILISABLE COMME CHARGE RENFORÇANTE POUR ELASTOMERES (57) Abstract The invention concerns a novel method for preparing precipitated silica used as reinforcing filler for elastomers. It also concerns novel silica precipitates in the form of powder, granules or, preferably, substantially spherical balls, said silica being characterised in that they contain: a BET specific surface area ranging between 185 and 250 m ² /g; a CTAB specific surface area ranging between 180 and 240 m ² /g; a porous distribution such that the porous volume V2 consisting of pores with diameter ranging between 175 and 275 Å represents less than 50 % of the porous volume V1 consisting of pores with diameter not more than 400 Å; a porous volume (V _{d1}) consisting of pores with diameter less than 1 µm more than 1.65 cm ³ /g; a fineness number (I.F) between 70 and 100 Å; a fines contents (τ _f) after ultrasound disintegration, of at least 50 %. (57) Abrégé L'invention concerne un nouveau procédé de préparation de silice précipitée utilisable comme charge renforçante pour élastomères. Elle est aussi relative à de nouvelles silices précipitées sous forme de poudre, de granulés ou, de préférence, de billes sensiblement sphériques, ces silices étant caractérisées par le fait qu'elles possèdent: une surface spécifique BET comprise entre 185 et 250 m ² /g, une surface spécifique CTAB comprise entre 180 et 240 m ² /g, une distribution poreuse telle que le volume poreux V2 constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente moins de 50 % du volume poreux V1 constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å, un volume poreux (V _{d1}) constitué par les pores de diamètre inférieur à 1 µm supérieur à 1,65 cm ³ /g, un indice de finesse (I.F.) compris entre 70 et 100 Å, un taux de fines (τ _f), après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins 50 %.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

SILICE PRECIPITEE
UTILISABLE COMME CHARGE RENFORCANTE POUR ELASTOMERES

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de silice précipitée, des silices précipitées se présentant en particulier sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou de granulés, et leur application au renforcement des élastomères.

10 On sait que la silice précipitée est utilisée depuis longtemps comme charge blanche renforçante dans les élastomères.

 Cependant, comme toute charge renforçante, il convient qu'elle puisse se manipuler d'une part, et surtout s'incorporer d'autre part, facilement dans les mélanges.

15 On sait, d'une manière générale, que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient que cette dernière soit présente dans la matrice élastomère sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où, d'une part, la charge présente une très bonne aptitude à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère

20 (incorporabilité de la charge) et à se désagréger ou se désagglomérer sous la forme d'une poudre très fine (désagrégation de la charge), et où, d'autre part, la poudre issue du processus de désagrégation précité peut elle-même, à son tour, se disperser parfaitement et de façon homogène dans l'élastomère (dispersion de la poudre).

 De plus, pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de silice ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomère, à s'agglomérer entre elles. Ces

25 interactions silice/silice ont pour conséquence néfaste de limiter les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les interactions silice/élastomère susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélange, étaient effectivement obtenues (ce nombre théorique d'interactions silice/élastomère étant, comme cela est bien connu, directement

30 proportionnel à la surface externe, de la silice utilisée).

 En outre, de telles interactions silice/silice tendent, à l'état cru, à augmenter la raideur et la consistance des mélanges, rendant ainsi leur mise en oeuvre plus difficile.

 Ces inconvénients se rencontrent en particulier dans le cas des silices de surface spécifique relativement élevée, qui, de plus, ne présentent généralement pas de très

35 bonnes propriétés renforçantes.

 Le problème se pose de disposer de charges qui, tout en possédant une surface spécifique relativement élevée, présentent une aptitude à la dispersion (dispersibilité) dans les élastomères satisfaisante et de bonnes propriétés renforçantes.

La présente invention a pour but d'éviter les inconvénients précités et de résoudre le problème mentionné ci-dessus.

Dans ce but, elle propose un nouveau procédé de préparation de silice précipitée du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, caractérisé en ce que :

- on réalise la précipitation de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale du silicate engagé dans la réaction et au moins un électrolyte, la

concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant comprise entre 50 et 60 g/l,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 8,5,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate,

- la séparation comprend une filtration et un lavage au moyen d'un filtre équipé d'un moyen de compactage,

- on sèche par atomisation une suspension présentant un taux de matière sèche inférieure à 17 % en poids.

Il a été ainsi trouvé qu'une certaine concentration en silicate, relativement faible, exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial, combinée à l'utilisation d'un filtre équipé d'un moyen de compactage, de préférence à une faible pression de compactage, et à un taux approprié de matière sèche de la suspension à sécher constituaient des conditions importantes pour conférer aux produits obtenus leurs bonnes propriétés.

Il est à noter, d'une manière générale, que le procédé concerné est un procédé de synthèse de silice de précipitation, c'est-à-dire que l'on fait agir, dans des conditions particulières, un agent acidifiant sur un silicate.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue en soi.

On peut rappeler que l'on utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 8 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration peut être comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

On peut par ailleurs utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin, notamment le silicate de sodium ou de potassium.

Le silicate peut présenter une concentration exprimée en silice comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 300 g/l, en particulier entre 60 et 250 g/l.

De manière générale, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique, et, comme silicate, le silicate de sodium.

Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, par exemple entre 3,0 et 3,7.

En ce qui concerne plus particulièrement le procédé de préparation de l'invention, la précipitation se fait d'une manière spécifique selon les étapes suivantes.

On forme tout d'abord un pied de cuve qui comprend du silicate ainsi qu'un électrolyte (étape (i)). La quantité de silicate présente dans le pied de cuve initial ne représente avantageusement qu'une partie de la quantité totale de silicate engagée dans la réaction.

Selon une caractéristique essentielle du procédé de préparation de l'invention, la concentration en silicate dans le pied de cuve initial est comprise entre 50 et 60 g de SiO_2 par litre. De préférence, cette concentration est comprise entre 55 et 60 g/l.

Le pied de cuve initial comprend un électrolyte. Le terme d'électrolyte s'entend ici dans son acceptation normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le chlorure de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide chlorhydrique ou, de préférence, le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

Si l'électrolyte employé est du sulfate de sodium, sa concentration dans le pied de cuve initial est, de préférence, entre 12 et 20 g/l, en particulier entre 15 et 20 g/l.

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut (étape (ii)).

Cette addition qui entraîne une baisse corrélative du pH du milieu réactionnel se fait jusqu'à ce qu'on atteigne une valeur du pH comprise entre 7 et 8,5; notamment entre 7 et 8, par exemple entre 7,5 et 8.

Une fois qu'est atteinte la valeur souhaitée de pH, on procède alors à la troisième étape (étape (iii)).

Dans le cas (préféré) d'un pied de cuve de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale de silicate engagé dans la réaction, on procède, dans l'étape (iii), à une addition simultanée d'agent acidifiant et de la quantité restante de silicate.

Cette addition simultanée est de préférence réalisée de manière telle que la valeur du pH soit constamment égale (à +/- 0,2 près) à celle atteinte à l'issue de l'étape (ii).

En général, dans une étape suivante, on ajoute au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 4 et 6, en particulier entre 4,5 et 5,5.

Il peut être alors avantageux d'effectuer, après cette addition d'une quantité supplémentaire d'agent acidifiant, un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 1 à 30 minutes, notamment de 2 à 15 minutes.

Dans le cas d'un pied de cuve de départ comprenant la quantité totale du silicate engagé dans la réaction, on procède, dans l'étape (iii), à une addition d'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 4 et 6, en particulier entre 4,5 et 5,5.

Il peut être également alors avantageux d'effectuer, après cette étape (iii), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 1 à 30 minutes, notamment de 2 à 15 minutes.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 68 et 98 °C.

Selon une variante de l'invention, la réaction est effectuée à une température constante, de préférence comprise entre 75 et 95 °C.

Selon une autre variante (préférée) de l'invention, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 68 et 80 °C, puis on augmente la température, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 80 et 98 °C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

On obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide).

Selon une autre caractéristique essentielle du procédé de préparation de l'invention, ladite séparation comprend une filtration et un lavage à l'aide d'un filtre équipé d'un moyen de compactage, la pression de compactage étant de préférence faible.

Ce filtre peut être un filtre à bande équipé d'un rouleau assurant le compactage.

Néanmoins, de préférence, la séparation comprend une filtration, un lavage puis un compactage, au moyen d'un filtre presse ; en général, la pression en fin de filtration est comprise entre 3,5 et 6,0 bars, par exemple entre 3,8 et 4,5 bars ; de manière très avantageuse, ledit compactage est effectué par introduction d'air à une pression inférieure à 4,5 bars, en particulier comprise entre 3,8 et 4,3 bars, pendant 20 à 40 secondes, par exemple pendant environ 30 secondes.

La suspension de silice précipitée ainsi récupérée (gâteau de filtration) est ensuite séchée par atomisation.

Selon une caractéristique du procédé de préparation de l'invention, cette suspension doit présenter immédiatement avant son séchage par atomisation un taux de matière sèche inférieure à 17 % en poids. Ce taux de matière sèche est de préférence compris entre 14,5 et 16,5 % en poids.

Il est à noter que l'on peut en outre, après la filtration, à une étape ultérieure du procédé, rajouter au gâteau de filtration de la matière sèche, par exemple de la silice conforme à l'invention sous forme pulvérulente.

Le séchage peut être mis en œuvre au moyen de tout type d'atomiseur convenable, notamment un atomiseur à turbine, à buses, à pression liquide ou à deux fluides.

Il y a lieu de noter que le gâteau de filtration n'est pas toujours dans des conditions permettant une atomisation notamment à cause de sa viscosité élevée. D'une manière connue en soi, on soumet alors le gâteau à une opération de délitage. Cette opération peut être réalisée par passage du gâteau dans un broyeur de type colloïdal ou à bille. Le délitage est généralement effectué en présence d'un composé de l'aluminium, en particulier d'aluminate de sodium et, de préférence, en présence d'un agent acidifiant tel que décrit précédemment (dans ce dernier cas, le composé de l'aluminium et l'agent acidifiant sont avantageusement ajoutés de manière simultanée). L'opération de délitage permet notamment d'abaisser la viscosité de la suspension à sécher ultérieurement.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à buses. La silice précipitée susceptible d'être alors obtenue se présente avantageusement sous forme de billes sensiblement sphériques, de préférence d'une taille moyenne d'au moins 80 μm , par exemple d'au moins 100 μm .

A l'issue du séchage, on peut procéder à une étape de broyage sur le produit récupéré. La silice précipitée qui est alors susceptible d'être obtenue se présente généralement sous forme d'une poudre, de préférence de taille moyenne d'au moins 15 μm , , en particulier comprise entre 15 et 60 μm , par exemple entre 20 et 45 μm .

Les produits broyés à la granulométrie désirée peuvent être séparés des éventuels produits non conformes au moyen par exemple de tamis vibreurs présentant des tailles de maille appropriées, et les produits non conformes ainsi récupérés être renvoyés au broyage.

De même, selon un autre mode de réalisation de l'invention, le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à turbine. La silice précipitée susceptible d'être alors obtenue peut se présenter sous la forme d'une poudre, de préférence de taille moyenne

d'au moins 15 μm , en particulier comprise entre 30 et 150 μm , par exemple entre 45 et 120 μm .

Enfin, le produit séché (notamment par un atomiseur à turbines) ou broyé tel qu'indiqué précédemment peut, selon un autre mode de réalisation de l'invention, être soumis à une étape d'agglomération.

On entend ici par agglomération tout procédé qui permet de lier entre eux des objets finement divisés pour les amener sous la forme d'objets de plus grande taille et résistant mieux mécaniquement.

Ces procédés sont notamment la compression directe, la granulation voie humide (c'est-à-dire avec utilisation d'un liant tel que eau, slurry de silice, ...), l'extrusion et, de préférence, le compactage à sec.

Lorsque l'on met en oeuvre cette dernière technique, il peut s'avérer avantageux, avant de procéder au compactage, de désaérer (opération aussi appelée pré-densification ou dégazage) les produits pulvérulents de manière à éliminer l'air inclus dans ceux-ci et assurer un compactage plus régulier.

La silice précipitée susceptible d'être obtenue selon ce mode de réalisation de l'invention se présente avantageusement sous la forme de granulés, de préférence de taille d'au moins 1 mm, en particulier comprise entre 1 et 10 mm.

A l'issue de l'étape d'agglomération, les produits peuvent être calibrés à une taille désirée, par exemple par tamisage, puis conditionnés pour leur utilisation future.

Les poudres, de même que les billes, de silice précipitée obtenues par le procédé selon l'invention offrent ainsi l'avantage, entre autre, d'accéder de manière simple, efficace et économique à des granulés tels que précités, notamment par des opérations classiques de mise en forme, telles que par exemple une granulation ou un compactage, sans que ces dernières n'entraînent de dégradations susceptibles de masquer, voire annihiler, les bonnes propriétés intrinsèques attachées à ces poudres ou ces billes, comme cela peut être le cas dans l'art antérieur en mettant en oeuvre des poudres classiques.

D'autres objets de l'invention consistent en de nouvelles silices précipitées qui, tout en ayant une surface spécifique élevée, présentent quand même une aptitude à la dispersion (dispersibilité) satisfaisante et de bonnes propriétés renforçantes, en particulier qui, utilisées à titre de charge renforçante pour élastomères, confère à ces derniers de bonnes propriétés rhéologiques et mécaniques.

Dans l'exposé qui suit, la surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NF T 45007 (novembre 1987).

La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NF T 45007 (novembre 1987) (5.12).

La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NF T 30-022 (mars 1953) en mettant en œuvre le dioctylphthalate.

5 La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) est mesurée selon la norme NF T 30-042.

Le pH est mesuré selon la norme ISO 787/9 (pH d'une suspension à 5 % dans l'eau).

10 Les volumes poreux donnés sont mesurés par porosimétrie au mercure ; la préparation de chaque échantillon se fait comme suit : chaque échantillon est préalablement séché pendant 2 heures en étuve à 200 °C, puis placé dans un récipient à essai dans les 5 minutes suivant sa sortie de l'étuve et dégazé sous vide, par exemple à l'aide d'une pompe à tiroirs rotatifs ; les diamètres de pores sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal à 140° et une tension superficielle γ égale à 484 Dynes/cm (porosimètre MICROMERITICS 9300).

15 L'indice de finesse (I.F.) représente le rayon médian des pores intra-agrégats, c'est-à-dire le rayon des pores auquel correspond la surface de pores $S_v/2$ mesurée par porosimétrie au mercure (S_0 est la surface apportée par tous les pores dont le diamètre est supérieur ou égal à 100 Å).

20 L'aptitude à la dispersion (dispersibilité) des silices selon l'invention est quantifiée à l'aide de la mesure du taux de fines (τ_f), c'est-à-dire de la proportion (en poids) de particules de taille inférieure à 0,3 μm , après désagglomération aux ultra-sons, effectuée selon le test de dispersibilité décrit ci-après.

25 Dans ce test, on mesure l'aptitude à la dispersion de la silice par une mesure granulométrique (par sédimentation), effectuée sur une suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification. La désagglomération (ou dispersion) sous ultra-sons est mise en œuvre à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée à l'aide d'un granulomètre SEDIGRAPH (sédimentation
30 dans le champ de gravité + balayage par faisceau de rayons X).

On pèse dans un pilulier (de volume égal à 75 ml) 4 grammes de silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 8 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération (dispersion) sous ultra-sons
35 comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille de puissance indiquant 20 %. La désagglomération est effectuée pendant 210 secondes.

On réalise ensuite la mesure granulométrique au moyen d'un granulomètre SEDIGRAPH. Pour cela, on règle tout d'abord la vitesse de balayage vertical de la cellule par le faisceau de rayons X à 918, ce qui correspond à une taille maximale analysée de 85 μm . On fait circuler de l'eau permutée dans ladite cellule, puis on règle le zéro électrique et le zéro mécanique de l'enregistreur papier (ce réglage se faisant avec le potentiomètre "100 %" de l'enregistreur à la sensibilité maximale). Le crayon de l'enregistreur papier est placé au point représentant la taille de départ de 85 μm . On fait ensuite circuler la suspension de silice désagglomérée, éventuellement refroidie au préalable, dans la cellule du granulomètre SEDIGRAPH (l'analyse granulométrique s'effectuant à 30 °C) et l'analyse démarre alors. L'analyse s'arrête automatiquement dès que la taille de 0,3 μm est atteinte (environ 45 minutes). On calcule alors le taux de fines (τ_f), c'est-à-dire la proportion (en poids) de particules de taille inférieure à 0,3 μm .

Ce taux de fines (τ_f), ou taux de particules de taille inférieure à 0,3 μm , est d'autant plus élevé que la silice présente une dispersibilité élevée.

Dans certains cas, l'aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) des silices selon l'invention peut être également quantifiée au moyen d'un test spécifique de désagglomération.

Le test de désagglomération est réalisé selon le protocole suivant :

la cohésion des agglomérats est appréciée par une mesure granulométrique (par diffraction laser), effectuée sur une suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification ; on mesure ainsi l'aptitude à la désagglomération de la silice (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). La désagglomération sous ultra-sons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre SYMPATEC.

On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 2 grammes de silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20 %. La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique après avoir introduit dans la cuve du granulomètre un volume (exprimé en ml) connu de la suspension homogénéisée.

La valeur du diamètre médian ϕ_{50} que l'on obtient est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée. On détermine également le rapport $(10 \times \text{volume de suspension introduite (en ml)}) / \text{densité optique de la suspension détectée par le granulomètre (cette densité optique est de l'ordre de 20)}$. Ce rapport est

indicatif du taux de particules de taille inférieure à $0,1\ \mu\text{m}$ qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce rapport appelé facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) est d'autant plus élevé que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

Il est maintenant proposé, selon l'invention, une nouvelle silice précipitée caractérisée en ce qu'elle possède :

- une surface spécifique BET comprise entre 185 et $240\ \text{m}^2/\text{g}$,
- une surface spécifique CTAB comprise entre 180 et $240\ \text{m}^2/\text{g}$,
- une distribution poreuse telle que le volume poreux V_2 constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et $275\ \text{\AA}$ représente moins de $50\ \%$ du volume poreux V_1 constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à $400\ \text{\AA}$,
- un volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de diamètre inférieur à $1\ \mu\text{m}$ supérieur à $1,65\ \text{cm}^3/\text{g}$,
- un indice de finesse (I.F.) compris entre 70 et $100\ \text{\AA}$,
- un taux de fines (τ_f), après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins $50\ \%$,

de préférence d'au moins $55\ \%$.

La silice selon l'invention possède une surface spécifique relativement élevée. Sa surface spécifique BET est comprise entre 185 et $250\ \text{m}^2/\text{g}$, de préférence entre 195 et $225\ \text{m}^2/\text{g}$, en particulier entre 200 et $220\ \text{m}^2/\text{g}$; sa surface spécifique CTAB est comprise entre 180 et $240\ \text{m}^2/\text{g}$, de préférence entre 185 et $220\ \text{m}^2/\text{g}$, en particulier entre 190 et $205\ \text{m}^2/\text{g}$.

Elle présente en général un rapport surface spécifique BET / surface spécifique CTAB variant entre $1,0$ et $1,2$, c'est-à-dire une faible microporosité.

Une des caractéristiques de la silice précipitée selon l'invention réside dans la distribution, ou répartition, du volume poreux, et notamment dans la distribution du volume poreux qui est généré par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à $400\ \text{\AA}$. Ce dernier volume correspond au volume poreux utile des charges qui sont employées dans le renforcement des élastomères. L'analyse des porogrammes montre qu'alors la silice selon l'invention possède une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et $275\ \text{\AA}$ représente moins de $50\ \%$, en particulier au plus $45\ \%$, notamment entre 25 et $45\ \%$, du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à $400\ \text{\AA}$.

La silice selon l'invention présente un volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de diamètre inférieur à $1\ \mu\text{m}$ supérieur à $1,65\ \text{cm}^3/\text{g}$; ce volume poreux est, de préférence, d'au moins $1,70\ \text{cm}^3/\text{g}$, en particulier compris entre $1,70$ et $1,80\ \text{cm}^3/\text{g}$.

De préférence, son volume poreux (V_3) constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 100 et $300\ \text{\AA}$ est d'au moins $0,82\ \text{cm}^3/\text{g}$, en particulier d'au moins $0,85\ \text{cm}^3/\text{g}$; il est habituellement d'au moins $0,86\ \text{cm}^3/\text{g}$.

Elle possède, en général, un volume poreux total (VPT) supérieur à 3,0 cm³/g, par exemple compris entre 3,1 et 3,4 cm³/g.

Son indice de finesse (I.F.) est compris entre 70 et 100 Å, de préférence entre 80 et 100 Å, par exemple entre 82 et 98 Å.

5 La silice selon l'invention possède ainsi des caractéristiques de porosité particulières.

De plus, et c'est l'une de ces caractéristiques essentielles, elle montre une aptitude à la dispersion très satisfaisante. Ainsi, elle présente un taux de fines (τ_f) ou
10 taux de particules de taille inférieure à 0,3 µm, après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 55 % ; ce taux peut être, par exemple, d'au moins 60 %.

En général, son facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) est supérieur à 5,5 ml, en particulier supérieur à 9 ml, voire à 13 ml.

15 La silice selon l'invention peut présenter un diamètre médian (ϕ_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 8,5 µm, en particulier compris entre 5 et 7 µm.

Le pH de la silice selon l'invention est habituellement compris entre 6,0 et 7,5, notamment entre 6,3 et 6,9.

20 Sa densité de remplissage à l'état tassé (DRT) est, en général, supérieure à 0,26, en particulier à 0,28 ; elle est par exemple au moins égale à 0,30.

La silice selon l'invention possède une prise d'huile DOP variant, le plus souvent, entre 230 et 330 ml/100g, de préférence entre 240 et 300 ml/100g.

Elle peut se présenter sous forme de poudre, de granulés ou, de manière avantageuse, sous forme de billes sensiblement sphériques.

25 Les poudres de silice selon l'invention présentent préférentiellement une taille moyenne d'au moins 15 µm ; celle-ci est par exemple comprise entre 15 et 60 µm (notamment entre 20 et 45 µm) ou entre 30 et 150 µm (notamment entre 45 et 120 µm).

30 Elles permettent d'obtenir un bon compromis mise en œuvre/propriétés mécaniques à l'état vulcanisé. Elles constituent aussi des précurseurs privilégiés pour la synthèse de granulés tels que mentionnés plus loin.

Les billes sensiblement sphériques selon l'invention présentent préférentiellement une taille moyenne d'au moins 80 µm.

35 Selon certaines variantes de l'invention, cette taille moyenne des billes est d'au moins 100 µm, par exemple d'au moins 150 µm ; elle est généralement d'au plus 300 µm et se situe de préférence entre 100 et 270 µm. Cette taille moyenne est déterminée selon la norme NF X 11507 (décembre 1970) par tamisage à sec et détermination du diamètre correspondant à un refus cumulé de 50 %.

Une telle silice sous forme de billes sensiblement sphériques, avantageusement pleines, homogènes, peu poussiérantes et de bonne coulabilité, présente une aptitude très satisfaisante à la dispersion et de bonnes propriétés renforçantes. Une telle silice constitue également un précurseur privilégié pour la synthèse des poudres et des
5 granulés selon l'invention.

Une telle silice sous forme de billes sensiblement sphériques constitue une variante très avantageuse de l'invention.

Les dimensions des granulés selon l'invention sont préférentiellement d'au moins 1 mm, en particulier comprises entre 1 et 10 mm, selon l'axe de leur plus grande
10 dimension (longueur).

Lesdits granulés peuvent se présenter sous des formes les plus diverses. A titre d'exemple, on peut notamment citer les formes cylindrique, parallélépipédique, de pastille, de plaquette, d'extrudé à section circulaire ou polylobée.

Les silices selon l'invention, notamment sous forme de poudre, de billes
15 sensiblement sphériques ou de granulés, sont de préférence préparées selon le procédé de préparation conforme à l'invention et décrit précédemment.

Les silices selon l'invention ou préparées par le procédé selon l'invention trouvent une application particulièrement intéressante dans le renforcement des élastomères, naturels ou synthétiques. Tout en possédant une surface spécifique assez élevée, elles
20 présentent une aptitude à la dispersion satisfaisante et de bonnes propriétés renforçantes., notamment par rapport aux silices de l'art antérieur ayant une surface identique ou proche. De plus, elles présentent en général des propriétés renforçantes comparables voire meilleures que celles de silices hautement dispersibles, et ce pour des quantités de silices selon l'invention mises en œuvre dans l'élastomère plus faibles.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1 (comparatif)

30 Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 333 litres de silicate de sodium aqueux (65 °C), présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45 et une densité à 20 °C égal à 1,230

35 - 667 litres de solution aqueuse (20 °C) contenant 11,2 kg de Na_2SO_4 .

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est alors de 78 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 70 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors, à un débit de 9,2 l/min d'acide sulfurique dilué de

densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 8,0. La température de la réaction est de 70 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée de 70 à 94 °C en 10 minutes environ, puis maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

5 On introduit ensuite (c'est-à-dire lorsque le pH du milieu réactionnel a atteint la valeur de 8,0) conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant, à un débit de 2,5 l/min, et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, à un débit régulé de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $8,0 \pm 0,1$. Après 40 minutes
10 d'addition simultanée, on arrête l'introduction du silicate de sodium et on continue à introduire de l'acide dilué pendant 10 minutes environ de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est de 100 minutes.

15 On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse à plateaux verticaux, lesdits plateaux étant équipés de membrane déformable permettant de comprimer le gâteau de filtration par introduction d'air sous pression ; la bouillie de silice précipitée est tout d'abord filtrée, la pression en fin de filtration étant de 5,6 bars ; le gâteau formé est ensuite lavé à l'eau,
20 puis est compacté par introduction d'air à la pression de 6,4 bars pendant 2 minutes.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,28 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,2 et de perte au feu égale à 82,0 % (donc un taux de matière sèche de 18,0 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

25 Les caractéristiques de la silice obtenue A1 sous forme de billes sensiblement sphériques sont alors les suivantes :

- surface spécifique BET	240 m ² /g
- surface spécifique CTAB	200 m ² /g
- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	1,03 cm ³ /g
- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,31 cm ³ /g
- rapport V2/V1	30 %
- volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de $d < 1 \text{ \mu m}$	1,64 cm ³ /g
- indice de finesse (I.F.)	76 Å

5	- volume poreux V3 représenté par les pores $100 \text{ \AA} \leq d \leq 300 \text{ \AA}$	0,85 cm ³ /g
	- volume poreux total (VPT)	3,16 cm ³ /g
	- DRT	0,33
	- prise d'huile DOP	256 ml/100g
	- pH	6,6
	- taille moyenne des particules	220 μm

10 On soumet la silice A1 au test de dispersibilité tel que défini auparavant dans la description : elle présente un taux de fines (τ_f), c'est-à-dire une proportion de particules de taille inférieure à 0,3 μm , après désagglomération aux ultra-sons, de 30 %.

15 On soumet la silice A1 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description : après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (ϕ_{50}) de 12,0 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 3,0 ml.

EXEMPLE 2 (comparatif)

20 Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 280 litres de silicate de sodium aqueux (65 °C), présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45 et une densité à 20 °C égal à 1,230

25 - 720 litres de solution aqueuse (20 °C) contenant 16,5 kg de Na_2SO_4 .

30 La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est alors de 65 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 70 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors, à un débit de 7,7 l/min d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 8,0. La température de la réaction est de 70 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée de 70 à 94 °C en 10 minutes environ, puis maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

35 On introduit ensuite (c'est-à-dire lorsque le pH du milieu réactionnel a atteint la valeur de 8,0) conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant, à un débit de 2,1 l/min, et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, à un débit régulé de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $8,0 \pm 0,1$. Après 40 minutes d'addition simultanée, on arrête l'introduction du silicate de sodium et on continue à

introduire de l'acide dilué pendant 10 minutes environ de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est de 100 minutes.

5 On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse à plateaux verticaux, lesdits plateaux étant équipés de membrane déformable permettant de comprimer le gâteau de filtration par introduction d'air sous pression ; la bouillie de silice précipitée est tout d'abord filtrée, la pression en fin de filtration étant de 5,6 bars ; le gâteau formé est ensuite lavé à l'eau, 10 puis est compacté par introduction d'air à la pression de 6,6 bars pendant 2 minutes.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO₂ de 0,28 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,2 et de perte au feu égale à 82,0 % (donc un taux de matière 15 sèche de 18,0 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue A2 sous forme de billes sensiblement sphériques sont alors les suivantes :

20	- surface spécifique BET	214 m ² /g
	- surface spécifique CTAB	190 m ² /g
	- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	1,01 cm ³ /g
	- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,46 cm ³ /g
25	- rapport V2/V1	46 %
	- volume poreux (V _{d1}) constitué par les pores de $d < 1 \text{ \mu m}$	1,68 cm ³ /g
	- indice de finesse (I.F.)	91 Å
30	- volume poreux V3 représenté par les pores $100 \text{ \AA} \leq d \leq 300 \text{ \AA}$	0,85 cm ³ /g
	- volume poreux total (VPT)	3,11 cm ³ /g
	- DRT	0,32
	- prise d'huile DOP	256 ml/100g
35	- pH	6,6
	- taille moyenne des particules	215 µm

On soumet la silice A2 au test de dispersibilité tel que défini auparavant dans la description : elle présente un taux de fines (τ_f), c'est-à-dire une proportion de particules de taille inférieure à 0,3 μm , après désagglomération aux ultra-sons, de 42 %.

5 On soumet la silice A2 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description: après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (ϕ_{50}) de 9,0 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 4,5 ml.

EXEMPLE 3

10

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 15 - 275 litres de silicate de sodium aqueux (65 °C), présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45 et une densité à 20 °C égal à 1,230
- 825 litres de solution aqueuse (20 °C) contenant 18,2 kg de Na_2SO_4 .

20 La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est alors de 58 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 74 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors, à un débit de 7,6 l/min d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 7,7. La température de la réaction est de 74 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée de 74 à 94 °C en 10 minutes environ, puis maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

25 On introduit ensuite (c'est-à-dire lorsque le pH du milieu réactionnel a atteint la valeur de 7,7) conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant, à un débit de 2,1 l/min, et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, à un débit régulé de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $7,7 \pm 0,1$. Après 40 minutes
30 d'addition simultanée, on arrête l'introduction du silicate de sodium et on continue à introduire de l'acide dilué pendant 10 minutes environ de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est de 98 minutes.

35 On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse à plateaux verticaux, lesdits plateaux étant équipés de membrane déformable permettant de comprimer le gâteau de filtration par introduction d'air sous pression ; la bouillie de silice précipitée est tout d'abord filtrée, la

pression en fin de filtration étant de 5,6 bars ; le gâteau formé est ensuite lavé à l'eau, puis est compacté par introduction d'air à la pression de 4 bars pendant 30 secondes.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO₂ de 0,28 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,2 et de perte au feu égale à 83,7 % (donc un taux de matière sèche de 16,3 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue P1 sous forme de billes sensiblement sphériques sont alors les suivantes :

10

- surface spécifique BET	216 m ² /g
- surface spécifique CTAB	192 m ² /g
- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	0,97 cm ³ /g

15

- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,34 cm ³ /g
- rapport V2/V1	35 %

- volume poreux (V _{d1}) constitué par les pores de $d < 1 \text{ \mu m}$	1,73 cm ³ /g
--	-------------------------

20

- indice de finesse (I.F.)	87 \AA
- volume poreux V3 représenté par les pores $100 \text{ \AA} \leq d \leq 300 \text{ \AA}$	0,86 cm ³ /g
- volume poreux total (VPT)	3,15 cm ³ /g
- DRT	0,30

25

- prise d'huile DOP	295 ml/100g
- pH	6,6
- taille moyenne des particules	190 \mu m

30

On soumet la silice P1 au test de dispersibilité tel que défini auparavant dans la description : elle présente un taux de fines (τ_f), c'est-à-dire une proportion de particules de taille inférieure à 0,3 μm , après désagglomération aux ultra-sons, de 57 %.

On soumet la silice P1 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description : après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (ϕ_{50}) de 5,2 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de

35

14,4 ml.

EXEMPLE 4

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

5

- 275 litres de silicate de sodium aqueux (65 °C), présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45 et une densité à 20 °C égal à 1,230

- 825 litres de solution aqueuse (20 °C) contenant 18,2 kg de Na_2SO_4 .

10

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est alors de 58 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 75 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors, à un débit de 7,6 l/min d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 7,7. La température de la réaction est de 75 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée de 75 à 94 °C en 10 minutes environ, puis maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

15

On introduit ensuite (c'est-à-dire lorsque le pH du milieu réactionnel a atteint la valeur de 7,7) conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant, à un débit de 2,1 l/min, et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, à un débit régulé de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $7,7 \pm 0,1$. Après 40 minutes d'addition simultanée, on arrête l'introduction du silicate de sodium et on continue à introduire de l'acide dilué pendant 10 minutes environ de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

20

25

La durée totale de la réaction est de 98 minutes.

On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse à plateaux verticaux, lesdits plateaux étant équipés de membrane déformable permettant de comprimer le gâteau de filtration par introduction d'air sous pression ; la bouillie de silice précipitée est tout d'abord filtrée, la pression en fin de filtration étant de 4 bars ; le gâteau formé est ensuite lavé à l'eau, puis est compacté par introduction d'air à la pression de 4 bars pendant 30 secondes.

30

35

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,28 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,2 et de perte au feu égale à 83,7 % (donc un taux de matière sèche de 16,3 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue P2 sous forme de billes sensiblement sphériques sont alors les suivantes :

5	- surface spécifique BET	200 m ² /g
	- surface spécifique CTAB	190 m ² /g
	- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	1,03 cm ³ /g
	- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,49 cm ³ /g
10	- rapport V2/V1	48 %
	- volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de $d < 1 \text{ }\mu\text{m}$	1,80 cm ³ /g
	- indice de finesse (I.F.)	93 \AA
	- volume poreux V3 représenté par les pores $100 \text{ \AA} \leq d \leq 300 \text{ \AA}$	0,87 cm ³ /g
15	- volume poreux total (VPT)	3,32 cm ³ /g
	- DRT	0,31
	- prise d'huile DOP	280 ml/100g
	- pH	6,6
20	- taille moyenne des particules	210 μm

On soumet la silice P2 au test de dispersibilité tel que défini auparavant dans la description : elle présente un taux de fines (τ_f), c'est-à-dire une proportion de particules de taille inférieure à 0,3 μm , après désagglomération aux ultra-sons, de 62 %.

25 On soumet la silice P2 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description : après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (ϕ_{50}) de 5,4 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 10,0 ml.

30 EXEMPLE 5

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 35
- 262 litres de silicate de sodium aqueux (65 °C), présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45 et une densité à 20 °C égal à 1,230
 - 858 litres de solution aqueuse (20 °C) contenant 18,7 kg de Na_2SO_4 .

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est alors de 55 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 75 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors, à un débit de 7,25 l/min d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 7,7. La température de la réaction est de 75 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée de 75 à 94 °C en 10 minutes environ, puis maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite (c'est-à-dire lorsque le pH du milieu réactionnel a atteint la valeur de 7,7) conjointement dans le milieu réactionnel du silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant, à un débit de 1,9 l/min, et de l'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, à un débit régulé de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $7,7 \pm 0,1$. Après 40 minutes d'addition simultanée, on arrête l'introduction du silicate de sodium et on continue à introduire de l'acide dilué pendant 10 minutes environ de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est de 101 minutes.

On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse à plateaux verticaux, lesdits plateaux étant équipés de membrane déformable permettant de comprimer le gâteau de filtration par introduction d'air sous pression ; la bouillie de silice précipitée est tout d'abord filtrée, la pression en fin de filtration étant de 5,6 bars ; le gâteau formé est ensuite lavé à l'eau, puis est compacté par introduction d'air à la pression de 4 bars pendant 30 secondes.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,28 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,2 et de perte au feu égale à 83,5 % (donc un taux de matière sèche de 16,5 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue P3 sous forme de billes sensiblement sphériques sont alors les suivantes :

- surface spécifique BET	215 m ² /g
- surface spécifique CTAB	197 m ² /g
- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400 \text{ \AA}$	1,02 cm ³ /g
- volume poreux V2 représenté par les pores $175 \text{ \AA} \leq d \leq 275 \text{ \AA}$	0,27 cm ³ /g
- rapport V2/V1	26 %

5	- volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de $d < 1 \mu\text{m}$	1,72 cm^3/g
	- indice de finesse (I.F.)	83 Å
	- volume poreux V3 représenté par les pores $100 \text{ Å} \leq d \leq 300 \text{ Å}$	0,86 cm^3/g
	- volume poreux total (VPT)	3,14 cm^3/g
	- DRT	0,30
10	- prise d'huile DOP	285 ml/100g
	- pH	6,6
	- taille moyenne des particules	210 μm

On soumet la silice P3 au test de dispersibilité tel que défini auparavant dans la description : elle présente un taux de fines (τ_1), c'est-à-dire une proportion de particules de taille inférieure à 0,3 μm , après désagglomération aux ultra-sons, de 55 %.

15 On soumet la silice P3 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (\varnothing_{50}) de 6,4 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 9,1 ml.

20 Les caractéristiques des silices préparées dans les exemples précédents 1 à 5, ainsi que celles d'une silice commerciale, sous forme de poudre et granulés, vendue par la Société PPG INDUSTRIES, en l'occurrence la HI-SIL® 2000 (référéncée A3), et celles de la silice (référéncée MP1), sous forme de billes sensiblement sphériques, préparée dans l'exemple 12 de la demande de brevet EP-A-0520862 (n° de dépôt 92401677.7),
25 sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous.

30

35

TABLEAU I

	A1	A2	A3	MP1	P1	P2	P3
S_{BET} (m ² /g)	240	214	239	170	216	200	215
S_{CTAB} (m ² /g)	200	190	212	160	192	190	197
V1 (cm ³ /g)	1,03	1,01	1,07	0,90	0,97	1,03	1,02
V2 (cm ³ /g)	0,31	0,46	0,20	0,55	0,34	0,49	0,27
V2/V1 (%)	30	46	19	61	35	48	26
Vd1 (cm ³ /g)	1,64	1,68	1,93	1,80	1,73	1,80	1,72
I.F. (Å)	76	91	76	120	87	93	83
τ_f (%)	30	44	29	78	57	56	55
V3 (cm ³ /g)	0,85	0,85	0,88	0,77	0,86	0,87	0,86
VPT (cm ³ /g)	3,16	3,11	2,70	3,00	3,15	3,32	3,14
DRT	0,33	0,32	0,32	0,28	0,30	0,31	0,30
DOP (ml/100g)	256	256	295	276	295	280	285
pH	6,6	6,6	6,8	6,7	6,6	6,6	6,6
Taille moy. (µm)	220	215	*	260	190	210	210
\varnothing_{50} (µm)	12,0	9,0	12,9	4,3	5,2	10,0	6,4
F_D (ml)	3,0	4,5	2,0	6,5	14,4	5,4	9,1

* non mesurée

5 **EXEMPLE 6**

Cet exemple illustre l'utilisation et le comportement de silices selon l'invention et de silices non conformes à l'invention dans une formulation pour caoutchouc industriel.

10	On utilise la formulation suivante (les parties sont exprimées en poids) :
	- Caoutchouc S.B.R. ⁽¹⁾ 103
	- Caoutchouc B.R. 1220 ⁽²⁾ 25
	- Silice 70 (80 dans le cas de MP1)
	- ZnO ⁽³⁾ 2,5
15	- Acide stéarique 2
	- 6PPD ⁽⁴⁾ 1,9
	- CBS ⁽⁵⁾ 1,7
	- DPG ⁽⁶⁾ 2
	- Soufre ⁽⁷⁾ 1,4
20	- Silane X50S ⁽⁸⁾ 12,8

- (1) Copolymère styrène butadiène en solution type BUNA 1955S25 commercialisé par la Société BAYER
- (2) Polymère polybutadiène type B.R. 1220 commercialisé par la Société SHELL
- 5 (3) Oxyde de zinc qualité caoutchouc
- (4) N-(diméthyl-1,3 butyl)-N'-phényl-p-phénylène diamine commercialisé par la Société AKZO
- (5) N-cyclohexyl 2-benzothiazyl sulfénamide
- (6) Diphényl guanidine
- 10 (7) Agent vulcanisant
- (8) Agent de couplage silice/caoutchouc, sur support noir de carbone, commercialisé par la Société DEGUSSA

15 Les formulations sont préparées de la manière suivante, en deux phases :

Phase 1

Dans un mélangeur interne (type BANBURY), on introduit dans cet ordre et aux temps indiqués entre parenthèses (la température montant progressivement de 60 à 160 °C) :

- 20 - du S.B.R. et du B.R.1220 (t_0)(60 °C),
- les 2/3 de la quantité de silice et le X50S ($t_0 + 1$ mn),
- le reste (1/3) de la silice et l'acide stéarique ($t_0 + 2$ mn).

La décharge du mélangeur (tombée du mélange) se fait quand la température de la chambre atteint 160 °C.

25

Phase 2

Le mélange obtenu à l'issue de la phase 1 est réintroduit dans le mélangeur interne (t_0') à 60 °C (la température montant ensuite progressivement).

On introduit ensuite le ZnO actif et le 6PPD ($t_0' + 30$ s).

- 30 La décharge du mélangeur (tombée du mélange) se fait quand la température de la chambre atteint 160 °C. Le mélange est alors introduit sur un mélangeur à cylindres, maintenus à 40 °C, pour y être calandré. Sur ce mélangeur, on introduit le CBS, le DPG et le soufre.

Après homogénéisation et trois passages au fin, le mélange final est calandré sous la forme de feuilles de 2,5 à 3 mm d'épaisseur.

35

Les résultats des essais sont les suivants :

1- Propriétés rhéologiques

Les mesures sont réalisées sur les formulations à l'état cru à 170 °C.

L'appareillage utilisé pour conduire les mesures est un rhéomètre MONSANTO

5 100 S.

Les résultats sont reportés dans le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

	A1	A2	A3	MP1	P1	P2	P3
Couple mini (In.lb)	27	25	32	18	21	19	21
Couple maxi (In.lb)	85	82	84	76	78	77	80

10

Les formulations obtenues à partir des silices selon l'invention (P1, P2, P3) conduisent :

- à des valeurs plus faibles que celles des formulations préparées à partir des silices A1, A2 et A3,

15

- à des valeurs peu éloignées de celles de la formulation obtenue à partir de la silice MP1.

20

Ceci traduit une grande facilité de mise en œuvre des mélanges préparés à partir des silices selon l'invention, en particulier au niveau des opérations d'extrusion et de calandrages souvent réalisées lors de la confection de compositions élastomériques (moindre dépense d'énergie pour mettre en œuvre le mélange, plus grande facilité d'injection lors du mélangeage, moindre gonflement en filière lors de l'extrusion, moindre retrait au calandrage,...).

25

2- Propriétés mécaniques

Les mesures sont réalisées sur les formulations vulcanisées.

La vulcanisation est obtenue en portant les formulations à 150 °C pendant 40 minutes.

30

Les normes suivantes ont été utilisées :

(i) essais de traction (modules, résistance à la rupture)
NF T 46-002 ou ISO 37-1977 (DIN 53 504)

(ii) essais de résistance au déchirement
NF T 46-007 (entaillée à 0,5 mm)

35

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

	A1	A2	A3	MP1	P1	P2	P3
Module 100 % (MPa)	4,8	4,5	3,9	3,0	3,3	3,0	3,2
Module 300 % (MPa)	12,5	13,5	12,4	14,7	14,5	13,7	13,8
Module 300 % / Module 100 %	2,6	3,0	3,2	4,7	4,4	4,6	4,3
Résistance rupture (MPa)	13,0	17,5	17,1	19,4	19,5	20,2	19,6
Résistance déchirement (kN/M)	33,0	32,7	30,5	36,7	41,1	42,6	37,3

5 Ces derniers résultats montrent que les silices selon l'invention procurent de très bonnes propriétés mécaniques.

10 D'une part, les silices selon l'invention conduisent à des modules 100 % faibles, preuve d'une bonne dispersion de la silice, et à des modules 300 % assez élevés, preuve d'une grande densité d'interactions silice/caoutchouc. De plus, elles conduisent à un rapport module 300 % / module 100 % important, c'est-à-dire à un très bon compromis entre ces deux modules, preuve d'un bon effet de renforcement.

D'autre part, le haut pouvoir renforçant des silices selon l'invention est aussi confirmé par les valeurs élevées obtenues pour la résistance à la rupture et la résistance au déchirement.

15 Les silices selon l'invention confèrent ainsi un meilleur niveau de performances sur l'ensemble des propriétés mécaniques.

3- Propriétés dynamiques

20 Les mesures sont réalisées sur les formulations vulcanisées.

La vulcanisation est obtenue en portant les formulations à 150 °C pendant 40 minutes. Les résultats (illustrant la tendance à l'échauffement) sont reportés dans le tableau IV ci-dessous (plus les valeurs sont faibles, moindre est la tendance à l'échauffement). On a indiqué l'appareillage utilisé pour conduire les mesures.

25

TABLEAU IV

	A1	A2	A3	MP1	P1	P2	P3
Echauffement interne (°C) ⁽¹⁾	111	92	101	84	89	84	88
Tangente delta 70 °C ⁽²⁾	0,14	0,14	0,16	0,14	0,13	0,13	0,13

(1) Flexomètre GOODRICH

(2) Visco-élasticimètre INSTRON

La tendance à l'échauffement obtenu à partir des silices selon l'invention est assez faible.

5 Elle est notamment inférieure à celle observée avec les silices A1, A2 et A3 qui ont une surface spécifique du même ordre.

Elle est voisine de celle observée avec la silice MP1 qui présente une surface spécifique bien moins élevée ; la tangente delta est même inférieure à celle observée avec cette dernière.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de silice précipitée du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, caractérisé en ce que :
- on réalise la précipitation de la manière suivante :
- (i) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale du silicate engagé dans la réaction et au moins un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant comprise entre 50 et 60 g/l,
- (ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 8,5,
- (iii) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate,
- la séparation comprend une filtration et un lavage à l'aide d'un filtre équipé d'un moyen de compactage,
- on sèche par atomisation une suspension présentant un taux de matière sèche inférieure à 17 % en poids.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve est comprise entre 55 et 60 g/l.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit électrolyte est du sulfate de sodium, sa concentration dans le pied de cuve initial étant comprise entre 12 et 20 g/l, en particulier entre 15 et 20 g/l.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'après l'addition simultanée d'agent acidifiant et de la quantité restante de silicate, on ajoute au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 4 et 6.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on introduit la quantité totale du silicate engagé dans la réaction dans l'étape (i) et en ce que, dans l'étape (iii), on ajoute de l'agent acidifiant jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 4 et 6.
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on sèche par atomisation une suspension présentant un taux de matière sèche compris entre 14,5 et 16,5 % en poids.
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit séchage est effectué au moyen d'un atomiseur à buses.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la séparation comprend une filtration, un lavage puis un compactage, au moyen d'un filtre presse.
- 15 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit compactage est effectué par introduction d'air à une pression inférieure à 4,5 bars pendant 20 à 40 secondes, par exemple pendant environ 30 secondes.
- 20 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite pression est comprise entre 3,8 et 4,3 bars.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le produit séché est ensuite broyé, puis éventuellement aggloméré.
- 25 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le produit séché est ensuite aggloméré.
13. Silice précipitée caractérisée en ce qu'elle possède :
- 30 - une surface spécifique BET comprise entre 185 et 250 m²/g,
- une surface spécifique CTAB comprise entre 180 et 240 m²/g,
- une distribution poreuse telle que le volume poreux V2 constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente moins de 50 % du volume poreux V1 constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å,
- 35 - un volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de diamètre inférieur à 1 µm supérieur à 1,65 cm³/g,
- un indice de finesse (I.F.) compris entre 70 et 100 Å,
- un taux de fines (τ_f), après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins 50 %.

14. Silice selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle possède une distribution poreuse telle que le rapport V_2/V_1 est d'au plus 0,45.
- 5 15. Silice selon l'une des revendications 13 et 14, caractérisée en ce qu'elle présente un volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de diamètre inférieur à 1 μm d'au moins 1,70 cm^3/g , de préférence compris entre 1,70 et 1,80 cm^3/g .
- 10 16. Silice selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisée en ce qu'elle présente un indice de finesse (I.F.) compris entre 80 et 100 Å.
- 15 17. Silice selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisée en ce qu'elle présente un diamètre médian (ϕ_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 8,5 μm , de préférence compris entre 5 et 7 μm .
18. Silice selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisée en ce qu'elle possède un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 5,5 ml, de préférence supérieur à 9 ml.
- 20 19. Silice selon l'une des revendications 13 à 18, caractérisée en ce qu'elle possède un volume poreux (V_3) constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 100 et 300 Å d'au moins 0,82 cm^3/g , en particulier d'au moins 0,85 cm^3/g .
- 25 20. Silice selon l'une des revendications 13 à 19, caractérisée en ce qu'elle possède un volume poreux total (VPT) supérieur à 3,0 cm^3/g , par exemple compris entre 3,1 et 3,4 cm^3/g .
- 30 21. Silice selon l'une des revendication 13 à 20, caractérisée en ce qu'elle présente une densité de remplissage à l'état tassé (DRT) supérieure à 0,28, en particulier au moins égale à 0,30.
- 35 22. Silice selon l'une des revendications 13 à 21, caractérisée en ce qu'elle possède une prise d'huile DOP comprise entre 230 et 330 ml/100 g, de préférence entre 250 et 300 ml/100g.
23. Silice selon l'une des revendications 13 à 22, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de billes sensiblement sphériques de taille moyenne d'au moins 80 μm .

24. Silice selon l'une des revendications 13 à 22, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de poudre de taille moyenne d'au moins 15 μm .
- 5 25. Silice selon l'une des revendications 13 à 22, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de granulés de taille d'au moins 1 mm.
26. Utilisation comme charge renforçante pour élastomères d'une silice obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 12 ou d'une silice selon l'une des revendications 13 à 25.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B33/193

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 520 862 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 December 1992 cited in the application see claims 1,13-17; example 1 ---	1,13
A	EP 0 396 450 A (RHONE POULENC CHIMIE) 7 November 1990 see claims 1-4,15 ---	1,13
A	WO 96 35639 A (PPG INDUSTRIES INC) 14 November 1996 see claims 3,8 ---	1,13
A	EP 0 157 703 A (RHONE POULENC CHIM BASE) 9 October 1985 see claim 1 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 1998

Date of mailing of the international search report

12/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/FR 98/00975

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0520862	A	30-12-1992	FR 2678259 A	31-12-1992
			AU 647282 B	17-03-1994
			AU 1853692 A	21-01-1993
			CA 2072399 A	27-12-1992
			CN 1069244 A,B	24-02-1993
			FI 922955 A	27-12-1992
			JP 5201719 A	10-08-1993
			JP 6074127 B	21-09-1994
			MX 9203536 A	01-12-1993
			US 5547502 A	20-08-1996
			US 5587416 A	24-12-1996
			US 5403570 A	04-04-1995
EP 0396450	A	07-11-1990	FR 2646673 A	09-11-1990
			AU 632806 B	14-01-1993
			AU 5458390 A	08-11-1990
			CA 2015795 A	02-11-1990
			CN 1046917 A,B	14-11-1990
			DE 69004482 D	16-12-1993
			DE 69004482 T	11-05-1994
			DK 396450 T	20-12-1993
			ES 2048452 T	16-03-1994
			FI 93823 B	28-02-1995
			IE 63628 B	17-05-1995
			JP 1932422 C	26-05-1995
			JP 2302312 A	14-12-1990
			JP 6060011 B	10-08-1994
			KR 9515028 B	21-12-1995
			PH 26912 A	03-12-1992
			PT 93937 A,B	08-01-1991
WO 9635639	A	14-11-1996	AU 5638296 A	29-11-1996
EP 0157703	A	09-10-1985	FR 2562534 A	11-10-1985
			BR 8501571 A	03-12-1985
			CA 1224012 A	14-07-1987
			JP 2111338 C	21-11-1996
			JP 3031642 B	08-05-1991
			JP 60231409 A	18-11-1985
			US 4590052 A	20-05-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 98/00975

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C01B33/193

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 520 862 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 décembre 1992 cité dans la demande voir revendications 1,13-17; exemple 1 ----	1,13
A	EP 0 396 450 A (RHONE POULENC CHIMIE) 7 novembre 1990 voir revendications 1-4,15 ----	1,13
A	WO 96 35639 A (PPG INDUSTRIES INC) 14 novembre 1996 voir revendications 3,8 ----	1,13
A	EP 0 157 703 A (RHONE POULENC CHIM BASE) 9 octobre 1985 voir revendication 1 -----	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 octobre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/10/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Clement, J-P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demar internationale No

PCT/FR 98/00975

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0520862 A	30-12-1992	FR 2678259 A	31-12-1992
		AU 647282 B	17-03-1994
		AU 1853692 A	21-01-1993
		CA 2072399 A	27-12-1992
		CN 1069244 A,B	24-02-1993
		FI 922955 A	27-12-1992
		JP 5201719 A	10-08-1993
		JP 6074127 B	21-09-1994
		MX 9203536 A	01-12-1993
		US 5547502 A	20-08-1996
		US 5587416 A	24-12-1996
		US 5403570 A	04-04-1995
EP 0396450 A	07-11-1990	FR 2646673 A	09-11-1990
		AU 632806 B	14-01-1993
		AU 5458390 A	08-11-1990
		CA 2015795 A	02-11-1990
		CN 1046917 A,B	14-11-1990
		DE 69004482 D	16-12-1993
		DE 69004482 T	11-05-1994
		DK 396450 T	20-12-1993
		ES 2048452 T	16-03-1994
		FI 93823 B	28-02-1995
		IE 63628 B	17-05-1995
		JP 1932422 C	26-05-1995
		JP 2302312 A	14-12-1990
		JP 6060011 B	10-08-1994
		KR 9515028 B	21-12-1995
		PH 26912 A	03-12-1992
		PT 93937 A,B	08-01-1991
WO 9635639 A	14-11-1996	AU 5638296 A	29-11-1996
EP 0157703 A	09-10-1985	FR 2562534 A	11-10-1985
		BR 8501571 A	03-12-1985
		CA 1224012 A	14-07-1987
		JP 2111338 C	21-11-1996
		JP 3031642 B	08-05-1991
		JP 60231409 A	18-11-1985
		US 4590052 A	20-05-1986